

51

Int. Cl.:

C 08 g, 39/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl. 39 b5, 39/02

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1769 119

Aktenzeichen: P 17 69 119.9

Anmeldetag: 6. April 1968

Offenlegungstag: 16. Juni 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Thermoplastische Polyester enthaltende Formmasse

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Farbwerke Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning,
6230 Frankfurt-Höchst

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt. Weisermel, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 6370 Oberursel;
Uebe, Rudolf, Dipl.-Chem. Dr., 6238 Hofheim

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 5. 12. 1969

BEST AVAILABLE COPY

FARBWERKE HOECHST AG vormals Meister Lucius & Brüning

Aktenzeichen P17 69 119.9

- Fw 5677

HOE 68/F 085

Frankfurt (Main)-Höchst, den

Thermoplastische Polyester enthaltende Formmasse

Es ist bekannt, daß sich unter bestimmten Bedingungen Polyester aus aromatischen Dicarbonsäuren und geeigneten aliphatischen Diolen nicht nur zu Fäden verspinnen und zu Folien ausziehen, sondern auch thermoplastisch zu Formkörpern verarbeiten lassen. Beim Spritzgießen solcher Formmassen treten jedoch Probleme auf, die die rationelle Fertigung solcher Produkte erschweren. Es handelt sich beispielsweise um die Fließgratbildung, um den thermischen Abbau der Polyestermasse in der Spritzgußmaschine sowie um eine zu niedrige Kristallisationsgeschwindigkeit der Probekörper in der Form. Diese Schwierigkeiten lassen sich allein durch Variation der Verarbeitungsbedingungen beim Spritzgießen nicht beheben. Die Verarbeitungstemperatur ist abhängig vom Kristallitschmelzpunkt des Polyesters. Deshalb kann Polyäthylenterephthalat beispielsweise erst oberhalb 250° thermoplastisch verarbeitet werden. Damit die Formen völlig ausgefüllt werden, ist ein entsprechender Nachdruck notwendig, der aber meist die unerwünschte Fließgratbildung zur Folge hat. Um eine möglichst rasche

109825/2161

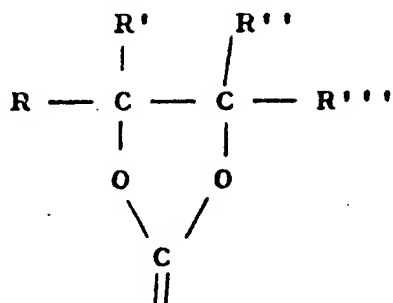
Neue United...

... v. 8. 9. 1971

Kristallisation des Spritzkörpers in der Form zu erzielen, bedient man sich geheizter Formen und sogenannter Kristallisationshilfsmittel, die beispielsweise in Form feingemahlener Mineralien dem Polyester zugemischt werden.

Es wurde nun gefunden, daß thermoplastische Formmassen, die aus:

- a) linearen gesättigten Polyestern aromatischer Dicarbonsäuren und gegebenenfalls kleinen Mengen aliphatischer Dicarbonsäuren und gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen
- b) 0,05 - 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 0,5 Gew.-% bezogen auf die Polyestermenge inerter anorganischer Feststoffe mit einer Teilchengröße unter $5\ \mu$ wie Talkum, Kaolin, ferner Metalloxiden beispielsweise Titandioxid, Antimonoxid, Magnesiumoxid, Alkali- und Erdalkalisalze beispielsweise Carbonate und Fluoride,
- c) 0,05 - 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 - 1 Gew.-%, bezogen auf die Polyestermasse, von cyclischen Carbonaten der allgemeinen Formel



worin R, R', R'', R''' Wasserstoff, eine gegebenenfalls Äthergruppe enthaltende Alkyl, Cycloalkyl, Arylalkyl oder Arylgruppe bedeuten; eines der R, R', R'', R''' soll wenigstens eine cyclische Carbonatgruppe enthalten,

bestehen, hervorragende Eigenschaften haben.

Die erfindungsgemäß zu benutzenden cyclischen Carbonate bewirken ein völliges Ausbleiben der Fließgratbildung. Während beispielsweise ein mit 0,4 Gew.-% Talkum nukleiertes Polyäthylenterephthalat mit einer relativen spez. Viskosität von 1,38 dl/g schon bei einem Nachdruck von 70 atü Formkörper mit starkem Fließgrat liefert, beobachtet man bei einem mit einem cyclischen Carbonat präparierten Produkt auch bei wesentlich höherem Nachdruck keine derartigen Anzeichen. Gleichzeitig wird eine Zunahme der Kristallisationsgeschwindigkeit der in der Form befindlichen Polyester Masse erzielt und drittens ist besonders überraschend, daß durch den Zusatz von Carbonaten der thermische Abbau der Polyester Masse aufgefangen wird; man kann sogar einen Anstieg der relativen spezifischen Viskosität erreichen.

Als linearer Polyester wird dabei vorzugsweise Polyäthylenterephthalat verwendet. Es können aber noch andere Polyester, beispielsweise Polycyclohexan-(1,4)-dimethylol-terephthalat verwendet werden. Man kann auch modifizierte Polyäthylenterephthalate verwenden, die neben Terephthalsäure auch andere aromatische oder auch aliphatische Dicarbonsäuren als Grundeinheiten enthalten, z.B. Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure-(1,6) oder Adipinsäure. Ferner kön-

nen modifizierte Polyäthylenterephthalate eingesetzt werden, die neben Äthylenglykol noch andere aliphatische Diole wie beispielsweise Neopentylglykol oder Butandiol-(1,4) als alkoholische Komponente enthalten. Auch Polyester aus Oxy-carbonsäuren können verwendet werden. Die Polyester sollen eine reduzierte spezifische Viskosität (gemessen an einer 1%igen Lösung in Phenol/Tetrachlor-äthan 60 : 40 bei 25°C) zwischen 0,6 und 2,0 dl/g, vorzugsweise zwischen 0,9 und 1,6 dl/g haben. Besonders geeignet sind Polyester mit reduzierter spezifischer Viskosität zwischen 1,1 und 1,5 dl/g.

Als anorganische Kristallisationshilfsmittel eignen sich beispielsweise Talkum, Kaolin, Titandioxid, Aluminiumoxid, Calciumcarbonat. Diese Substanzen sollen möglichst eine Korngröße unter 5 μ haben.

Als cyclische Carbonatverbindungen können zum Beispiel der Diäther des Butandiol-(1,4) mit dem 1,2-Carbonat des Glycerins, der Diäther des Hexandiol-(1,6) mit dem 1,2-Carbonat des Glycerins, der Diäther des 1,4-Dimethylol-cyclohexans mit dem 1,2-Carbonat des Glycerins, 1,2-Dioxy-4 $\left[\alpha, \beta \right]$ -dioxyäthyl-7-cyclohexandicarbonat, 1,2;5,6-Tetraoxyhexandicarbonat, 1,2; 3,4-Erythritdicarbonat verwendet werden.

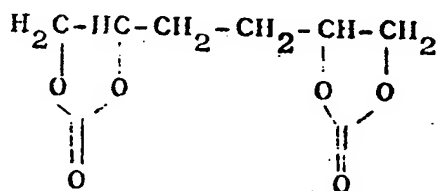
Prinzipiell kann man die Zusatzstoffe dem Polykondensat nacheinander oder gleichzeitig zusetzen, um beim Spritzen von Formteilen die beschriebenen Effekte zu erzielen. Das anorganische Kristallisationshilfsmittel kann der Schnecke vor, während oder nach der Polykondensation zugesetzt werden. Man gewinnt damit nach dem Extrudieren ein gleichmäßig nukleiertes Polyestergranulat. Danach wird dann das Carbonat aufgerollt und zwar entweder in

Substanz oder in einem geeigneten Lösungsmittel, das anschließend wieder abgezogen wird. Die präparierte Polyester-masse kann direkt zu Formkörpern verspritzt werden. Es ist jedoch von Vorteil, das oberflächlich aufgebraachte Carbonat von dem Verspritzen durch erneutes Aufschmelzen im Extruder homogen einzuarbeiten.

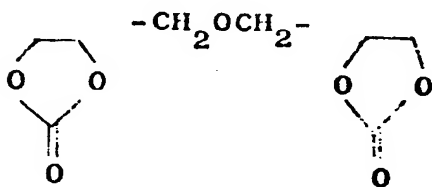
Die zweite Möglichkeit besteht darin, das anorganische Kristallisationshilfsmittel und das Carbonat gleichzeitig auf das Polyestergranulat aufzurollen und zusammen durch Aufschmelzen im Extruder und anschließendes Granulieren eine homogene, spritzgußfähige Polyester-masse herzustellen. Als allgemeine Voraussetzung gilt, daß alle Arbeitsgänge unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit zu erfolgen haben, um die Hydrolyse des Polyesters und des Carbonats zu vermeiden. Die Polyesterform-masse soll vorzugsweise weniger als 0,01 Gew.-% Wasser enthalten. Soll eine rasche Kristallisation in der Spritzgußform und damit ein kurzer Spritzzyklus erreicht werden, ist es nötig, die Form auf wenigstens 100° zu erwärmen. Formtemperaturen zwischen 120 und 150 sind am günstigsten.

Beispiele:

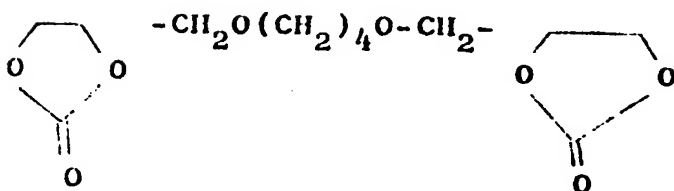
Je dreimal 1,5 kg Polyäthylenterephthalat in Granulatform die 0,4 Gew.-% Talkum in fein verteilter Form enthielten, einen Feuchtigkeitsgehalt von 0,008 Gew.-% und eine relative spezifische Viskosität von 1,38 dl/g besaßen, wurden bei 50° C mit folgenden drei cyclischen Carbonaten 1 Stunde lang gerollt.



A



B



C

Die Carbonatverbindungen A - C wurden in drei verschiedenen Konzentrationen eingesetzt. Das so panierte Granu-

RAD ORIGINAL

lat wurde bei einer Temperatur von 275° in einem Extruder (Zylinderverweilzeit 1,5 Min., 36 Schneckendrehungen pro Min.) homogenisiert und nach dem Extrudieren in Wasser granuliert. Danach wurde das Produkt bei 180° unter Vakuum scharf getrocknet und anschließend zu Platten der Größe 60 x 60 x 2 mm verspritzt. Jede Charge wurde den gleichen Bedingungen ausgesetzt: Zylindertemperatur $270^{\circ}/260^{\circ}/260^{\circ}$, Formtemperatur 140° , Einspritzzeit 15 Sek., Einspritzdruck 140 atü. Variiert wurden Formstandzeit und Nachdruck.

Die Ergebnisse werden in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Zum Vergleich werden die Werte für das Polyestergranulat ohne cycl. Carbonat aufgeführt.

Tabelle 1

Polyester mit cycli- schem Carbonat (nach Beispiel)	Reduzierte spez. Viskosität ⁺⁺ (dl/g) Ausgangs- nach Eingranu- polyester lieren von A, Spritzgies- B, C sen	Nachdrücke (atü)	Fließgratbildung bei variablen Nachdruck (Formstandzeit 15 sec)
A 0,2 Gew.-% ⁺	1,25	70/100/140	keine, schwache
0,4 "	1,31	bis 140	keine
0,8 "	1,39		
B 0,2 "	1,31	70/100/140	keine, schwache, schwa- che
0,4 "	1,38	bis 140	keine
0,8 "	1,41		
C 0,2 "	1,30	70/100/140	keine, schwache
0,4 "	1,39	bis 140	keine
0,8 "	1,44		
ohne cycl. Carbonat 1,38		70/140	vorhanden, sehr starke

⁺ Gew.-% bezogen auf die Polyesteremasse⁺⁺ Reduzierte spezifische Viskosität (SV-Wert) gemessen an einer 1%igen Lösung einer Mischung Phenol/Tetrachloräthan 60 : 40 bei 25 °C.

Tabelle 2

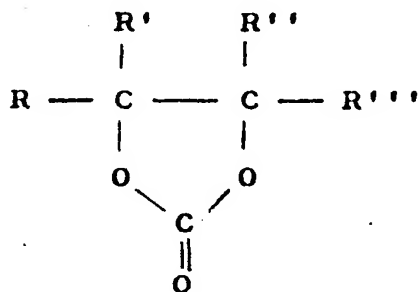
Polyester mit cycli- schem Carbonat (nach Beispiel)		Dichte bei verschiedenen Formstand- zeiten sec. d	
A	0,4 Gew.-% ⁺	2	1,369
		5	1,374
		10	1,376
		15	1,377
B	0,4 Gew.-%	2	1,369
		5	1,371
		10	1,372
		15	1,375
C	0,4 Gew.-%	2	1,371
		5	1,372
		10	1,374
		15	1,375
ohne cycl. Carbonat		2	1,374
		5	1,374
		10	1,375
		15	1,375
		30	1,375

⁺Gew.-% bezogen auf die Polyestermasse.

A n s p r u c h :

Thermoplastische Formmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus

- (a) linearen gesättigten Polyestern aromatischer Dicarbonsäuren und gegebenenfalls kleinen Mengen aliphatischer Dicarbonsäuren und gesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen,
- (b) 0,05 - 2 Gew.-% bezogen auf die Polyestermenge inerte anorganischer Feststoffe mit einer Teilchengröße unter 5 μ und
- (c) 0,05 - 2 Gew.-% bezogen auf die Polyestermasse von cyclischen Carbonaten der allgemeinen Formel



worin R, R', R'' und R''' Wasserstoff, eine gegebenenfalls Äthergruppenenthaltende Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe bedeutet, wobei wenigstens eine dieser Gruppen eine cyclische Carbonatgruppe enthält, hergestellt ist.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.